

**DIPOLE-TYPE CELL FOR RECORDING VOLTAMMOGRAM AND VOLTAMMOGRAM RECORDING METHOD USING DIPOLE-TYPE CELL**

**Publication number:** JP5080018

**Publication date:** 1993-03-30

**Inventor:** KANEKO MASAO; ONIKUBO SHIYUNICHI; HAYASHI JIYOSHIYOU

**Applicant:** RIKAGAKU KENKYUSHO

**Classification:**

- **international:** **G01N21/75; G01N27/28; G01N27/30; G01N27/48; G01N21/75; G01N27/28; G01N27/30; G01N27/48; (IPC1-7): G01N21/75; G01N27/28; G01N27/30; G01N27/48**

- **European:**

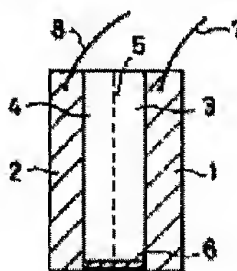
**Application number:** JP19910242089 19910920

**Priority number(s):** JP19910242089 19910920

**Report a data error here**

**Abstract of JP5080018**

**PURPOSE:**To enable a configuration of a cell for recording to be simple and chemical characteristics of an element to be measured easily by placing two different redox reaction electrodes opposingly and then preventing redox reaction systems of these electrodes from being mixed. **CONSTITUTION:**In a voltammogram recording method, two electrode substrates face each other and a first redox reaction system is allowed to contact one electrode 1 in a form of a film or a solution, a second redox reaction system is allowed to contact in a form of a film or a solution so that it is not mixed with the other electrode 2, and a potential is applied to both electrodes 1 and 2, thus enabling a potential difference to be changed and a current value to be recorded. At the same time, by recording an absorption spectrum change of redox systems 3 and 4, reliability is improved and an amount of information of electrochemical characteristics is increased. With the configuration of this dipole-type cell, two electrodes 1 and 2 face each other and different types of redox reaction systems 3 and 4 contact the electrodes 1 and 2 in the solution and both reaction systems are isolated by an isolation wall 5 and then both electrodes 1 and 2 are made of a transparent material, thus enabling the absorption spectrum accompanied by reaction to be recorded.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-80018

(43) 公開日 平成5年(1993)3月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/28	3 0 1 Z	7235-2 J		
21/75	Z	7235-2 J		
27/30	Z	7235-2 J		
27/48	Z	6923-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 6 頁)

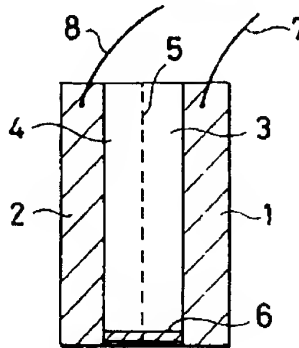
(21) 出願番号	特願平3-242089	(71) 出願人	000006792 理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月20日	(72) 発明者	金子 正夫 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所 内
		(72) 発明者	鬼久保 俊一 埼玉県南埼玉郡白岡町大字小久喜1044番地
		(72) 発明者	林 如章 埼玉県和光市本町29-1 本橋荘102号
		(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 ボルタモグラム記録用双極型セルとこの双極型セルを用いたボルタモグラム記録方法

(57) 【要約】

【目的】 ボルタモグラム記録用セルの構成を簡単にし、且つ全固体型素子の電気化学的特性を容易に測定できるようにする。

【構成】 2つの異なるレドックス反応電極を対面させて配置し、そしてこれらの電極のレドックス反応系が混合しないように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2つの異なるレドックス反応電極を対面させて配置し、そしてこれらの電極のレドックス反応系が混合しないように構成したことを特徴とするボルタモグラム記録用双極型セル。

【請求項2】 レドックス反応電極は導電性電極基板にレドックス反応系が膜もしくは溶液の形で接触して成る請求項1に記載のボルタモグラム記録用双極型セル。

【請求項3】 電極基板が透光性である請求項2に記載のボルタモグラム記録用双極型セル。

【請求項4】 電極基板が透明導電性ガラスである請求項3に記載のボルタモグラム記録用双極型セル。

【請求項5】 レドックス反応電極はレドックス反応系を含む導電性膜もしくは金属である請求項1に記載のボルタモグラム記録用双極型セル。

【請求項6】 2つの導電性電極基板を対面させ、一方の電極に第1のレドックス反応系を膜もしくは溶液の形で接触させ、他方の電極に、前記の第1のレドックス反応系と混合しないようにして、第2のレドックス反応系を膜もしくは溶液の形で接触させ、そして両電極基板に電位をかけ、その電位差を変化させて電流値を記録することを特徴とするボルタモグラム記録方法。

【請求項7】 電位差の変化が一方に、次いで他方向に少なくとも一回行われる請求項6に記載のボルタモグラム記録方法。

【請求項8】 第1のレドックス反応系のレドックス電位が既知であり、第2のレドックス反応系のレドックス電位が未知であり、そして両レドックス系の酸化・還元反応が生じたときの電位差と既知のレドックス電位との差として未知のレドックス電位を決定する請求項6もしくは7に記載のボルタモグラム記録方法。

【請求項9】 2つの導電性電極基板を対面させ、一方の電極に第1のレドックス反応系を膜もしくは溶液の形で接触させ、他方の電極に、前記の第1のレドックス反応系と混合しないようにして、第2のレドックス反応系を膜もしくは溶液の形で接触させ、そして両電極に電位をかけ、その電位差を変化させてレドックス系の吸収スペクトル変化を記録することを特徴とするボルタモグラム記録方法。

【請求項10】 電位差の変化が一方に、次いで他方向に少なくとも一回行われる請求項9に記載のボルタモグラム記録方法。

【請求項11】 第1のレドックス反応系のレドックス電位が既知であり、第2のレドックス反応系のレドックス電位が未知であり、そして両レドックス系の酸化・還元反応が生じたときの電位差と既知のレドックス電位との差として未知のレドックス電位を決定する請求項9もしくは10に記載のボルタモグラム記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はボルタモグラム記録用セルとボルタモグラム記録方法に係るものである。ここでボルタモグラムとは化合物の酸化・還元反応特性の電気化学的測定の記録をいう。記録は加電圧電流曲線の形もしくはスペクトル変化の形をとり、この記録の解析によってレドックス電位、反応速度、反応度などの特性を決定できる。

【0002】

【従来技術】 従来のボルタモグラム記録方法では電極として作用極、対極そして参照極を用い、参照極の電位を基準として作用極の電位を変化して、そのときの電流値を記録して加電圧電流曲線を記録している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来のボルタモグラム記録方法では三極型のセルを使用するためそのセルの構成が複雑であり、特にエレクトロクロミック素子、電界発光素子、光電応答素子など種々の膜を使用した電気化学的デバイスの電気化学的特性を三極型のセルを使用して測定することは非常に困難であった。

【0004】 本発明の目的はボルタモグラム記録用セルの構成を簡単にし、且つ全固体型素子の電気化学的特性を容易に測定できるようにすることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成する本発明のボルタモグラム記録用セルは、2つの異なるレドックス反応電極を対面させて配置し、そしてこれらの電極のレドックス反応系が混合しないように構成して成る。導電性電極基板にレドックス反応系を膜もしくは溶液の形で接触させてレドックス反応電極を構成してもよい。この場合電極基板が透光性、特に透明導電性ガラスであるとスペクトル変化の形で記録するに好都合である。又、電極基板を使用せず、レドックス反応電極をレドックス反応系を含む導電性膜で構成することもできる。

【0006】 上記の目的を達成する本発明のボルタモグラム記録方法では、2つの電極基板を対面させ、一方の電極に第1のレドックス反応系を膜もしくは溶液の形で接触させ、他方の電極に、前記の第1のレドックス反応系と混合しないようにして、第2のレドックス反応系を膜もしくは溶液の形で接触させ、そして両電極に電位をかけ、その電位差を変化させて電流値を記録する。この場合電位差の変化が一方（反応が起こる方向）に、次いで他方向に少なくとも一回行って履歴現象による測定誤差の影響を軽減するよう平均をとるなどの処理ができるようにしてもよい。電気化学的特性の中特に所与のレドックス化合物のレドックス電位を決定するには、レドックス電位が既知のレドックス反応系と、レドックス電位が未知のレドックス反応系とを使用して、両レドックス系の酸化・還元反応が生じたときの電位差と既知のレドックス電位との差として未知のレドックス電位を決定

することができる。

【0007】又、両電極に電位をかけ、その電位差を変化させて電流値を記録する代わりに、両電極に電位をかけ、その電位差を変化させてレドックス系の吸収スペクトル変化を記録してもよい。特に注目すべきこととして、両電極に電位をかけ、その電位差を変化させて電流値を記録し、同時にそのレドックス系の吸収スペクトル変化を記録することによって相互比較による記録の信頼性を高め、又電気化学特性に関する情報量を増大させることができる。

【0008】電極材料としては従来の三極型セルの電極材料でよく、例えば白金、炭素その他の金属、透明電導性ガラスでよい。板又は膜状の電極を用いる場合は反応が起こる面を内側にして対面させて配置するのがよい。

【0009】

【実施例】図1に本発明のボルタモグラム記録用双極型セルの実施例を示す。この実施例は液(I)/隔壁/液(II)型のセルであり(ここで、(I)、(II)は異なるレドックス系を示す)、2つの電極1、2を対面させ、異なるレドックス反応系3、4は溶液の形で各電極1、2に接触し、そして隔壁5は両レドックス反応系が混合しないようにしている。6はスペーサであり、7、8はリード線である。電極1、2を透光性材料、例えば透明導電性ガラスでつくって反応に伴う吸収スペクトルを記録できるようにしてもよい。

【0010】別の実施例として、膜(I)/液(II)型のセル、膜(I)/隔壁/液(II)型のセル、膜(I)/隔壁/膜(II)型のセル、膜(I)/液/膜(II)型のセル、膜(I)/膜(II)型のセル等がある。溶液はレドックス系及び電解質を溶解あるいは懸濁させる液体なら何でもよい。水が最もよく用いられるが、このほかアセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの極性有機溶媒も用いることができるこれらの溶液中には導電度を向上させるために電解質を溶解しておくのがよい。

【0011】膜としてはレドックス系を保持できる材料で、用いる媒体に溶解せず、かつ電気化学的に不活性なものなら何でもよい。例えば、レドックス系がカチオンの場合にはポリアニオン膜を、レドックス系がアニオンの場合にはポリカチオン膜を用いるとレドックス系を静電的によく保持できる。ポリアニオン膜としてはナフイオン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アクリル酸及びその誘導体の単独重合体または共重合体のアクリレートなどが挙げられる。ポリカチオン膜としてはビニルピリジンやビニルピリジンの単独又は共重合体のピリジニウム塩、4級アンモニウム塩基をもつ重合体、カチオン型金属錯体基をもつ重合体などが挙げられる。また、この他固体電解質膜、あるいは粘土やゼオライト、シリカゲルや、アルミナなどの無機化合物もレドックス種を保持する被覆膜として用いることができる。

【0012】これらの膜中にレドックス種を分散させるには、あらかじめ電極表面にキャスト法、浸漬法、スピコート法などにより膜を形成させた後レドックス種を溶液から吸着させたり、あらかじめ膜成分とレドックス種の混合溶液を調整した後に上述した方法で電極基板表面に膜化させることができる。あるいは、レドックス種をあらかじめ、膜を構成する化合物と反応させて共有結合で導入したものを剛性し、これを膜化すると溶出の恐れのない、安定したレドックス系として用いれる。

10 【0013】異なるレドックス系を混合させない隔壁としてはガラスフィルター、セラミックス、イオン交換膜、固体電解質膜その他の高分子膜など通常の電気化学で用いられる材料でよい。溶液層や膜の厚さは任意でよいが、反応は電極近傍で起きるので、薄くても測定可能である。例えば、0.01ミクロン-10ミリの溶液層や膜が用いられ、好ましくは膜厚として0.1ミクロン-1ミリ程度、溶液層の厚さとしては0.1ミリ-2ミリ程度である。

20 【0014】電極の反応有効面の形状として通常は矩形、正方形、円形などが選ばれる。電極面積はマイクロ型から大型まであらゆるサイズに対応できる。通常は面積1平方ミリないし10平方センチである。図2はマイクロ型セルの実施例である。先端を平らにした直径1ミクロンの白金、カーボン等のリード線7、8の先端に異なるレドックス反応系3、4を溶液もしくは膜の形で接触させ、両反応系が混合しないように分離膜(もしくは溶液)5を配置する。

30 【0015】図3はレドックス反応を吸収スペクトル変化で検出記録するのに好都合なマイクロ型セルの実施例である。図3で図2の構成要素と同じ要素は同じ番号で指示している。10は光学ファイバーで、これに酸化スズや酸化インジウムなどの導電性被膜9を施し、リード線7、8を取りつけている。紫外・可視吸収スペクトルを測定するには光学ファイバー10を利用してセルも片側から測定光を照射し、反対側から透過光を測定する。

40 【0016】シースルー型電極としては酸化スズや酸化インジウムをガラスに被覆した透明導電性ガラスが最も使い易いが、この他半透明の金やアルミニウムの薄膜を蒸着したガラス電極や、金などをガラス表面に櫛型に蒸着したガラス電極なども用いることができる。このような光学的情報収集手段により電荷の出入りに関するばかりでなく、化学種の変化を直接スペクトルで観測できる。

50 【0017】レドックス電位を決定する本発明の実施に当たってはレドックス電位が既知のレドックス系を用いるが、もし未知のものを使用するのであれば通常の三極式ボルタモグラフによりあらかじめレドックス電位を決定しておけばよい。レドックス種としては金属や金属イオン、金属錯体、有機レドックス系などでよい。金属の場合にはこれを直接電極として用いることができる。水

を媒体として用いる場合には、水の酸化やプロトンの還元反応を対極のレドックス系として用いることができる。両電極でそれぞれ逆方向の反応が起こって初めて電流が生じるので、一方の電極で還元体を用いるなら他方の電極では酸化体を用いる。

【0018】以下に本発明のボルタモグラム記録用双極型セルの実例とこの双極型セルを用いたボルタモグラム記録方法を説明する。

**実例1:** ガラスに酸化インジウムスズを被膜した、有効面積1平方センチの電極基板にナフイオン（デュボン製）のアルコール溶液（2.5重量%）を滴下して拡げ、室温で風乾し、蒸留水に30分間浸し、それから室温で風乾した。これを1mMのメチルビオロゲン（ $MV^{2+}$ ）水溶液に1時間浸漬して $MV^{2+}$ を吸着させ、水洗した。同じように調製した基板のナフイオン被膜中に1mMのトリス（2,2'-ビピリジン）ルチニウム（II）錯体（ $Ru(bpy)_3^{2+}$ ）水溶液から $Ru(bpy)_3^{2+}$ を吸着させ、水洗した。これらの電極を厚さ250ミクロンのプラスチックフィルムのスペーサで離して配置し、電解質水溶液（0.1MHCl-KCl, PH2）を加えて双極型セルを作った。

【0019】**実例2:** 実例1の双極型セルを用いて両電極間の電位差を0V→+2V→0V→-2V→0Vと20mV/秒の速度で掃引し、電流値を記録して図4に示す双極型サイクリックボルタモグラムを得た。正負両側のピークの中心の電位差1.73は $Ru(bpy)_3^{2+}$ と $MV^{2+}$ のレドックス電位の差（1.07-（-0.69）=1.76）に等しい。上側のグラフでは作用極で $Ru(bpy)_3^{2+} \rightarrow Ru(bpy)_3^{3+}$ の酸化が生じており、下側のグラフでは対極で $MV^{2+} \rightarrow MV^{\cdot+}$ の還元が生じている。一方のレドックス電位が既知であれば他方の未知のレドックス電位がサイクリックボルタモグラムから求められる。

【0020】**実例3:** 実例1の双極型セルの片側から石英製光学ファイバーを利用して、キセノンランプから光りを照射し、反対側に透過した光りを石英製光学ファイバーで受けて、モノクロメータで分光した後ダイオードアレー検出装置で透過光強度を測定して波長と吸光度との関係を吸収スペクトルとして記録して図5のグラフを得た。電圧掃引前には $Ru(bpy)_3^{2+}$ に基づく450ナノメータの吸収が見られるが、 $Ru(bpy)_3^{2+}$ を正側に、 $MV^{2+}$ を負側にし掃引すると450ナノメータの吸収は減少し、その代わりに $MV^{2+}$ に基づく500-600ナノメータの吸収が増加する。電位差を2Vから減少させていくとスペクトルは可逆的に元に戻る。このことから両極において実例2で述べたようなレドックス反応が起きていることが判る。

【0021】**実例4:**  $Ru(bpy)_3^{2+}$ を吸着させたナフイオン膜を酸化インジウムスズに被せた電極を作用極とし、そしてナフイオン膜だけを酸化インジウムスズ

に被せた電極を対極とし、0.2MのHCl-KCl緩衝水溶液（PH2）を両電極間に配してセルをつくった。隔壁は用いていない。両電極間の電位差を掃引したところ、 $Ru(bpy)_3^{2+13+}$ のレドックス電位（1.31V）とプロトン還元のレドックス電位（-0.12V）の差（約1.49V）の電位差を挟んで可逆的にレドックス波形が観察され、又同時に行ったスペクトル測定から $Ru(bpy)_3^{2+} = Ru(bpy)_3^{3+}$ のレドックス反応が生じていることが確認された。このように対極側にプロトン還元が生じるときもサイクリックボルタモグラムを得ることができる（図6参照）。

【0022】**実例5:** 実例4のナフイオン膜に $Ru(bpy)_3^{2+}$ を吸着させる代わりにナフイオン膜に $MV^{2+}$ を吸着させた電極を使用して同様なセルをつくった。このセルを用いて記録したサイクリックボルタモグラムから $MV^{2+/+}$ のレドックス反応と水の酸化に対応するレドックス波が観察された。このように水の酸化を対極側に利用してもサイクリックボルタモグラムを得ることができる。

【0023】**実例6:** 実例1では両電極をプラスチックフィルムのスペーサで離し、電解質水溶液（0.1MHCl-KCl, PH2）を加えたが、この電解質水溶液の代わりに0.1MKCl水溶液を染み込ませた厚さ180ミクロンのナフイオン膜を使用して双極型セルを作った。実例2、3と同様にスペクトロサイクリックボルタモグラムを記録した（図7参照）。

【0024】

【発明の効果】本発明によって簡単な構造のセルでレドックス反応に伴うボルタモグラムを加電圧電流曲線の形もしくはスペクトル変化の形で記録できる。特に両形式で同時に記録する場合、化学種の変化を直接可視的に観測できる。本発明の構成はマイクロ化に適しており、又膜等を利用した電気化学デバイスと同じ環境下で測定できるためエレクトロクロミック素子、電界発光素子、光電応答素子などの電気化学的特性を調べるのに特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の双極型セルの構成を示す略図である。

【図2】図2は本発明の双極型セルの一実施例を示す略図である。

【図3】図3は本発明の双極型セルの別の実施例を示す略図である。

【図4】図4は本発明の双極型セルを使用して記録したサイクリックボルタモグラムの一例を示す。

【図5】図5は本発明の双極型セルを使用して記録したレドックス反応に伴う吸収スペクトルの一例を示す。

【図6】図6は本発明の双極型セルを使用して記録したサイクリックボルタモグラムの一例を示す。

【図7】図7は本発明の双極型セルを使用して記録した

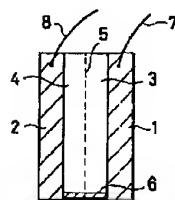
サイクリックボルタモグラムの別の一例を示す。

【符号の説明】

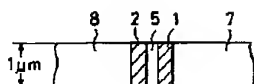
- 1 電極
- 2 電極
- 3 レドックス反応系
- 4 レドックス反応系

- 5 隔壁
- 6 スペース
- 7 リード線
- 8 リード線
- 9 導電性被膜
- 10 光学ファイバー

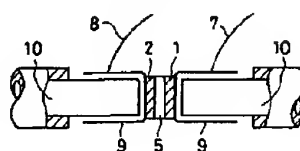
【図1】



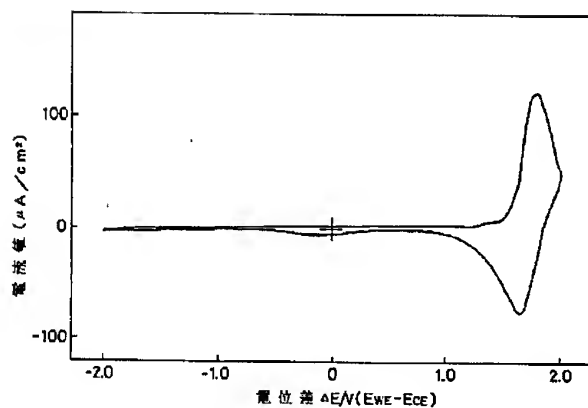
【図2】



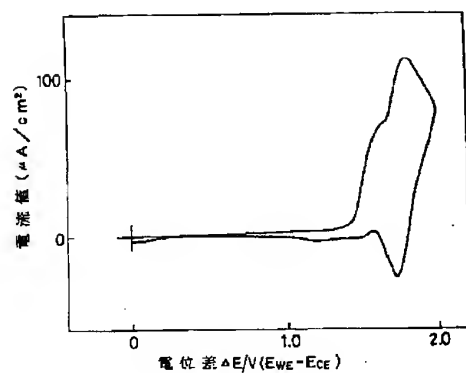
【図3】



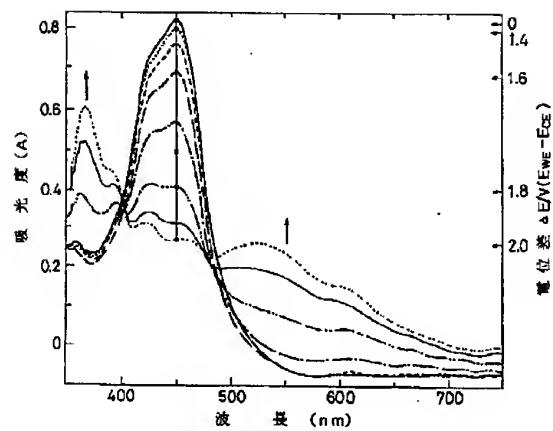
【図4】



【図7】



【図5】



【図6】

